

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2909203号

(45) 発行日 平成11年(1999) 6月23日

(24) 登録日 平成11年(1999) 4月2日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 8 J 5/12

C F G

C 0 8 J 5/12

C F G

C 0 9 J 177/00

C 0 9 J 177/00

// C 0 8 L 77:00

請求項の致9(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平2-500003

(86) (22) 出願日 平成1年(1989)11月17日

(65) 公表番号 特表平4-506977

(43) 公表日 平成4年(1992)12月3日

(86) 国際出願番号 P C T / A U 8 9 / 0 0 4 9 6

(87) 国際公開番号 W O 9 0 / 0 5 7 5 6

(87) 国際公開日 平成2年(1990)5月31日

審査請求日 平成8年(1996)11月12日

(31) 優先権主張番号 P J 1 5 3 6

(32) 優先日 1988年11月18日

(33) 優先権主張国 オーストラリア (A U)

(73) 特許権者 999999999

インダストリアル・パイプ・システム
ズ・ビー・ティー・ワイ・リミテッド
オーストラリア連邦 2208 ニュー・サ
ウス・ウェールズ州 キングズグローヴ
キングズ グローヴ・ロード 186-
190

(73) 特許権者 999999999

アトケム (オーストラリア) ・ビー・テ
ィー・ワイ・リミテッド
オーストラリア連邦 3171 ヴィクトリ
ア州 スプリングヴェイル プリンスイ
ズ・ハイウェイ 893

(74) 代理人 弁理士 中島 三千雄 (外2名)

審査官 増田 亮子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】一つの不活性ポリマー材料の表面を他のものに接着する方法にして、

(i) 該不活性ポリマー材料に対して溶剤として作用し得る、カルバクロールとチモールの混合物からなる組成物を、該不活性ポリマー材料の表面の少なくとも一つに塗布する工程と、

(ii) 前記表面を接着関係に位置せしめる工程とを、含む接着方法。

【請求項2】前記不活性ポリマー材料がポリアミドである請求項1記載の接着方法。

【請求項3】前記組成物が、更に、溶解ポリアミドを含んでいる請求項1又は請求項2に記載の接着方法。

【請求項4】前記組成物が、共融混合物における割合乃至はそれに近い割合の、カルバクロールとチモールの混

合物からなる請求項1乃至請求項3の何れかに記載の接着方法。

【請求項5】カルバクロールとチモールの混合物と、溶解ポリアミドとを含む不活性ポリマー材料用の接着剤。

【請求項6】前記溶解ポリアミドが、PA11またはPA12である請求項5に記載の接着剤。

【請求項7】前記カルバクロールとチモールが、それらの共融混合物における割合乃至はそれに近い割合である請求項5又は請求項6に記載の接着剤。

【請求項8】請求項5乃至請求項7の何れかに記載の接着剤を用いて、他のポリアミド製品に接着されたポリアミド製品。

【請求項9】請求項5乃至請求項7の何れかに記載の接着剤を用いて、他のパイプまたはパイプ器具に接着されたポリアミドパイプまたはパイプ器具。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、不活性ポリマー (inert polymer) の接着方法及びその方法に用いられる接着剤組成物に関するものである。

発明の背景

従来から、ポリアミド類等の不活性ポリマー材料を接着する方法として、かかる材料の接合に有効な溶剤を材料表面に塗布し、接合面の接着域にてポリマーの相互貫入 (interpenetration) を生じさせる方法が知られている。このような接着は、主に、溶剤の蒸発後接着部位を占める固体ポリマーの凝集力によるものである。また、接着面間の結合性が余りに大きく、上記の接着方法では充分な接着強度が得られない場合、溶存ポリアミドを含む接着剤を用いて接着面間の空隙充填性 (gap filling ability) を高めることが出来る。

このような接着方法に用いられる溶剤の種類は、前記ポリマーが溶剤の作用に反応し難い性質をもつため、非常に数少ない。現在用いられている溶剤は、一般に水素結合性に優れ、疎水性成分と、多くは酸性水素を含むものであるが、それらの特性から人間にとって有毒な物質となり得る。これらの溶剤はたいてい人間の全身に対し有毒なものであり、それが外部に晒されると、火傷や組織障害の危険を伴う。最もよく知られている溶剤として、フェノール類があるが、これは人間にとって非常に有毒な物質である。また、ポリアミドの接着に最もよく用いられるクレゾール類やクロロフェノール類も、有害な物質として知られている。その他の溶剤にはフルオロアルコール類等があるが、これらも一般的に人間には有毒である。

ここにおいて、本発明の目的とするところは、不活性ポリマー材料、特にポリアミド類を接着するのに好適に用いられる接着剤であって、有毒性、特に全身的有毒性が低く、引っ張り及び剥離強度試験において優れた接着強度を示し、速やかな硬化で充分な結合強度が素早く得られ、広い温度範囲にわたって適用され、高い空隙充填

性を有する接着剤を提供することにある。この接着剤は、ガス管やガス器具等、加圧下で使用されるパイプ構造を連結するのに有利に用いられ、長い保存期間を有することが望ましい。

上記の目的を達成する接着剤は、比較的有毒な公知の接着剤では適さない食品や水の処理にも適用され得るだろう。

発明の開示

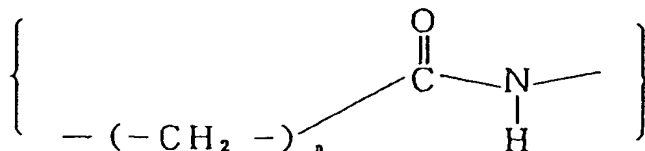
そして、一つの態様によれば、本発明は、一つの不活性ポリマー材料の表面を他のものに接着する方法にして、(i) フェノール性水酸基と毒性を低減せしめる1種または複数種の置換基を有する少なくとも1つの化合物を含む実質的に非毒性の組成物を不活性ポリマー材料の表面の少なくとも一方に塗布し、該組成物が該不活性ポリマー材料に対し溶剤として作用し得るものとする工程と、(ii) 前記表面を接着関係に位置せしめる工程とを含むものである。好ましくは、該組成物はジアルキルフェノールを含む。カルバクロール及び／またはチモール、より好ましくはカルバクロール及びチモールの共融混合物 (eutectic mixture) が、ポリアミドの接着に特に適していることがわかった。

また、二つ目の態様によれば、本発明は、フェノール性水酸基と毒性を低減せしめる1種または複数種の置換基を有する少なくとも1つの化合物を含む不活性ポリマー材料用の接着剤からなるものであり、そしてその組成物は不活性ポリマー材料に対し溶剤として作用し得るものである。

発明の好ましい具体例

ここで、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に説明することとする。特に、本発明をポリアミド類の接着について適用したものの具体例を示すこととする。

ポリアミド類は、図式1に示されているように、規則的に現れるアミド基がメチレン高分子鎖の一部を構成する重合体である。



図式1

特定のポリアミド類 (以下 "PA" と省略される) は、この重合体の各構成単位の炭素鎖中の炭素原子の数を示す数字によって表される。従って、図式1の構造式を参照すれば、例えば、PA11は、 $n=10$ のポリアミド重合体を表す名称であり、PA12は、 $n=11$ のポリアミド重合体を表す名称である。これに加え、AABBポリアミド重合体が知られており、この場合PA12/12などの名称は、その連鎖が12個の炭素原子を有するジアミン (ユニット) と12個の炭素原子を有するジカルボン酸 (ユニット) から

得られることを、表している。PA6/12は、6個の炭素原子を有するジアミンを12個の炭素原子を有するジカルボン酸等と共重合せしめて得られる鎖であることを表している。

これらのポリアミド類を接着する改良接着剤を見出すべく、PA11に対する溶剤として多種の化合物が選別された。

これらの溶剤は、単独で或いは混合して試験され、以下の種類から選択された。

芳香族及び脂肪族アミン類

芳香族及び脂肪族アルコール類

芳香族及び脂肪族ハロゲン化物類

芳香族及び環状脂肪族エーテル類

芳香族及び脂肪族酸類

金属塩と各種有機溶媒との組み合わせ

上記の種類から試験された化合物の中に、PAIIに有効な接着剤は見い出せなかった。

同様の試験の結果、フェノール類は、PAII接着用の溶剤として有効であることがわかった。しかし、これらはメチルフェノール（クレゾール）以上に有毒であり、その殆どが室温より高い融点をもつために、当初から不適切であるとされていた。高融点フェノール類のいくつかはロゲン化溶剤に溶解されると、適度に効果的な接着剤（glue）となり得ることがわかったが、これらの化合物は、PAIIを溶解して良好な間隙充填性を発揮させることは殆ど出来ない。更に、そうしたフェノール類や溶剤は何れも有毒であり、環境敵に好ましくないものである。

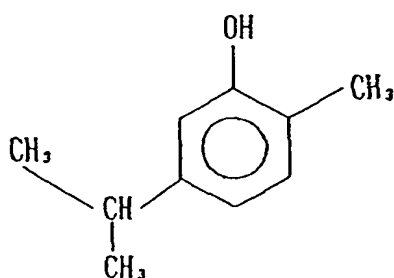
本発明によれば、ポリアミドの接着面に対し、フェノ

ール性水酸基と毒性を低減せしめる少なくとも1種以上の置換基を有する化合物が塗布されることとなるが、この化合物が、ポリアミドに対して溶剤として作用し得るものである。好ましくは、この化合物はジアルキルフェノール類から選択され、置換基はメチル、エチル、プロピル、ブチル、イソプロピル、第2ブチル、第3ブチルのなかから選択される。

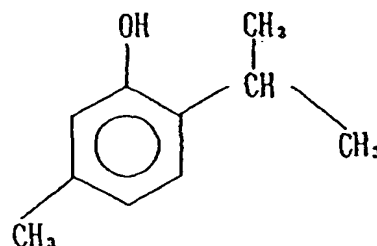
ポリアミド接着剤としてとりわけ好ましく用いられる化合物には、メタ-イソプロピル置換基とそれに隣接したメチル置換基を含む単一のフェノール性水酸基を有するカルバクロール（2-メチル、5-イソプロピルフェノール）がある。

本発明において有利に用いられる化合物としてはまた、オルト-イソプロピル置換基とメタメチル置換基によって立体的に遮断された単一のフェノール水酸基を有するチモール（5-メチル、2-イソプロピルフェノール）がある。

これらカルバクロール及びチモールの化学構造は下記に示す通りである。



カルバクロール（イソチモール）



チモール

図式2

イソプロピル置換基とメチル置換基とを併せ有することにより、これら化合物の毒性は有利に低減せしめられる。即ち、それら置換基にて置換された化合物は置換されないフェノールに比べ毒性が低いのである。

また、カルバクロールやチモールは、特にポリアミドに対して有効な溶剤であることが確認されている。

カルバクロールは、融点が約1℃であり、従って室温では液体状態にある。一方、チモールは融点が約50℃で周囲条件下では固体状態にある。

これらの化合物は何れも食品香料として普通使用される精油（芳香油）中に自然に存在する。つまり、カルバクロールはオリガナム油（oil of origanum）の、チモールはサイム油（oil of thyme）の主成分であり、両者とも香水、練り歯磨き等の抗菌剤、うがい薬、食品用香味添加物等多様な商業的用途があり、その目的に応じ合成、製造される。尚、両化合物とも、米国食品薬品局（FDA）の認可を既に受けている。毒性については、現在、両化合物とも比較的無害である（“irritating”）という評価を得ている。このように、カルバクロール及

びチモールは、例えばクレゾールやクロロフェノール等と比較すると、実質的に無害であるが、それらの純度は十分に高いものではなくてはならない。

特に、カルバクロールとチモールの混合物、望ましくは2:1重量比で混合されたものが有利に用いられることとなる。

カルバクロールは、各種不活性ポリマー材料、特にポリアミド類に対し効果的な溶剤であり、良好な接着強度を与えるものであるが、1℃以下では固化するので使用できない。

チモールは、融点が約50℃であるので、これ以上の温度で使用すれば十分な接着強度が得られるが、高い融点をもつために、これを単独で使用するの是不都合が多い。

しかしながら、カルバクロールとチモールが2:1の重量比で混合されると、-20℃以下まで液体状態で保たれる共融混合物（eutectic mixture）を生成する。従って、この共融混合物は、本発明で使用される最適な溶剤ベースとして有利に選択されるものである。

実際の使用にあたっては、上記共融混合物がポリアミドの接着部位の片面、好ましくは両面に塗布され、その接着面が向かい合って突き合わされた状態で接着される。

この溶剤ベースは、結合性の大きいポリアミド表面間を接着する場合にはそれだけで満足のいく効果が得られるが、間隙充填性を殆ど或いは全く備えておらず、また粘度も非常に低いので、傾斜面に対し効果的に塗布することができない。これらの欠点を克服するために、上記共融混合物からなる接着剤は、好ましくは、カルバクロール／チモール溶剤ベースの溶液中にポリアミドを10%含有せしめて得られるものとする。その接着剤に含まれる溶解ポリアミドの濃度と種類は所望する使用形態に適するように決定される。PA11は、PA11或いはPA12の表面にPA11の表面を貼り合わせる場合の溶解ポリマーとして好適に用いられ、またPA12は、PA12の表面とPA12の表面が接着される場合に好適に用いられる。尚、上記ポリアミドは、粉末状態で溶剤に添加されることが望ましい。

一定温度で溶解ポリアミドの量を増加させると、より粘度の高い間隙充填性に優れた接着剤が得られるが、硬化時間が長くなる。一方ポリアミドの濃度が低ければ、得られる接着剤の粘度はより低くなり間隙充填性も低下するが、硬化時間は短くなる。更に、温度は接着剤の性質に大きな影響を及ぼす。つまり、温度が低くなるにしたがって接着剤の粘度は高まり硬化時間は長くなる。したがって、接着剤の作製にあたっては、溶解ポリアミドの濃度を所定の使用温度に合わせるにより、最適の硬化時間と粘度を得ることが出来る。つまり、周囲温度が低ければ低い溶解ポリアミド濃度が要求され、周囲温度が高ければ高い溶解ポリアミド濃度が要求される。

特に、10～30℃の周囲温度でオーストラリア規格 (Australian standard) 2944に準ずるポリアミド管や器具を連結するための接着剤としては、5重量%の溶解ポリアミドを含むものが好適に用いられる。

上記AS2944はガス管に関するものであるが、本発明はその他の目的に使用されるパイプ等の管を連結する場合にも適用される。

本発明に従う接着剤は、溶剤接着メカニズムによってPA11またはPA12の表面を接着するのに好適に用いられる。このメカニズムについては、次に簡潔に説明することとする。

1. 上記接着剤は2つの接着面をそれぞれ溶解し、その接着域にて両接着面からポリマーが相互貫入 (interpenetration) する。つまり、接着剤が溶剤 (溶液) として作用する。

2. この溶剤は、蒸発によって、または被着体組織内への浸透、拡散により結局蒸発することによって消失し、固体ポリマーから構成される接着域を残すのみとなる。この結果、2つの被着体間の接着は、主に、溶剤の消失後

接着部を充填する固体ポリマーの凝集力によるものである。2つを接着面間の結合性が不十分で上記メカニズムでは所望の接着強度を得られない場合には、接着剤に溶解ポリアミドを含有せしめることによりその間隙充填性を高めることが出来る。

本発明の前記実施例の接着剤は、次に述べる如き利点を有している。

1. 従来の接着剤に比べ比較的無毒性で、系統的毒性もない。
2. 永久的に保存可能で、-20℃の温度まで液体状態で保たれる。
3. -20～+35℃の温度範囲で接着剤層を形成するのに必要な最低限の厚さの膜を接着面に塗布するのに適した粘性を備えている。
4. -20～+35℃の範囲の周囲温度で塗布された場合効果的な接着剤層を形成し得る。
5. オーストラリア規格2944に準ずるポリアミドパイプとそれに対応する管状部材との組立体の接着部において30分以内に硬化するとともに、硬化後その接着部が320kPaの内圧試験に耐え、パイプの降伏荷重の60%に相当する引張荷重に耐えることが出来る。
6. 上記5.に従って強固に接着された接着部を形成し、その接着部が一週間以内で最大接着強度を達成し、パイプの降伏荷重を超える引張荷重に耐え得るようになる。

本発明に従って作製された接着剤においては、その硬化速度が広範囲に亘り調節できるので、素早い硬化が不都合な場合でも素早い硬化が要求される場合でも何れも有利に適用されることとなる。

また、本発明の接着剤は、PA11およびPA12に対してのみ使用されるとは限らず、PA12/12、PA10/10、PA6/12、PA6/6、PA6、PA4/6、その他のポリアミド類に有利に適用され得るものである。

前記実施例では本発明をポリアミドの接着について適用したものの具体例を示したが、本発明に従う接着剤は、たとえばポリアミドブロック共重合体、枝鎖ポリアミド等のポリマー材料を接着する目的でも使用され得る。尚、ある特定の材料の接着に適しているか否かは、先に述べたような各種試験によって判断されるべきものである。

チモールとカルバクロールは混合状態で特に効果的な接着剤を提供することがわかったが、これらは単独で又は別の化合物と混ぜて使用することも出来る。

以上、本発明の実施例について詳述してきたが、これは文字通りの例示であって、本発明は、かかる具体例にのみ限定して解釈されるものではない。

先に述べたことから当業者には明らかなように、化合物の毒性を低減する効果がある置換基を有し、ポリアミド類を溶解する効果があるその他の置換フェノール類もまた、本発明に従う接着剤として使用され得るものである。

また、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソプロピル、第2ブチル及び第3ブチルの中から選択された置換基を有するジアルキルフェノール類は、本明細書中に開示されたポリアミド類に対する接着剤として好適に使用されるが、その有毒性や溶媒化効率については公知の

方法で調べることが出来る。周囲温度で液体状態にある上記の如き化合物の混合物が本発明の接着剤としてとりわけ好ましいが、そうした組成物はポリアミドへの適用温度において液体状態にあれば充分である。

フロントページの続き

(72)発明者 ファーロング, ドナルド・ニール
オーストラリア連邦 3039 ヴィクトリ
ア州 ムーニー・ボンズ サセックス・
ストリート 4

(72)発明者 ロウダー, ジョン・ウェスト
オーストラリア連邦 3141 ヴィクトリ
ア州 サウス・ヤラ ホークスバーン・
ロード 8

(72)発明者 ウェルズ, ダレル
オーストラリア連邦 3131 ヴィクトリ
ア州 ニュナウェイディング ルック
ス・ロード 108

(58)調査した分野(Int. Cl. 6, D B 名)

C08J 5/00 - 5/02

C08J 5/12 - 5/22

C09J 177/00